

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-188823

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/32  
B29C 49/04  
B29C 49/22  
B32B 5/18  
B32B 5/32  
C08J 9/06  
// B29K 23:00  
B29L 9:00  
B29L 22:00  
C08L 23:12  
C08L 23:14

(21)Application number : 09-367039

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : IIJIMA MAKOTO  
SUGIMOTO MASATAKA  
YAMAUCHI AKIRA

## (54) POLYPROPYLENE MULTILAYER FOAM HOLLOW MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the excellent appearance of a molded article with high surface gloss by allowing a substance consisting of polypropylene random copolymeric composition in its surface layer and a polypropylene copolymeric composition in its inner layer to foam with a chemical foaming agent.

SOLUTION: A polypropylene random copolymeric composition X used for a skin layer has a melting point of 120-150° C and a melt flow rate MFR in the range of 0.3-20. Also, a component (a) constituting a polypropylene copolymeric composition Y is an olefinic copolymer of an inherent viscosity  $\eta_E$  of 15-100 dl/g measured in 135° C tetralin, and a component (b) is polypropylene having an inherent viscosity of  $\eta_P$  of 0.2-10 dl/g in 135° C tetralin. The polypropylene composition Y consists of the component (a) of 0.01-5 pts.wt. and the component (b) of 100 pts.wt., MRF [230° C; 21.18 N] is 0.1-10 g.10 min.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-188823

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E
B 2 9 C 49/04		B 2 9 C 49/04	
49/22		49/22	
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	
5/32		5/32	
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-367039	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番32号
(22) 出願日	平成 9 年(1997)12月25日	(72) 発明者	飯島 真 千葉県市原市栢橋157- 7
		(72) 発明者	杉本 昌隆 千葉県市原市辰巳台東 3 -27- 2
		(72) 発明者	山内 彰 千葉県市原市辰巳台東 2 丁目17番地
		(74) 代理人	弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン多層発泡中空成形品

(57) 【要約】

【課題】 成形品の表面光沢が高く、外観の優れをポリプロピレン中空発泡成形品の提供。

【解決手段】 表層用に特定MFRのポリプロピレンランダム共重合体、内層用に少量の高固有粘度のオレフィン重合体と大量の低固有粘度のポリプロピレンの混合物を発泡剤と共に多層発泡構造とした中空発泡成形品。

【効果】 実施例の成形品は、比較例に比べ発泡状態が均一、光沢%も74～84%と比較例品より凡て上廻った。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表皮層が下記組成物(X)からなり、内層が下記組成物(Y)からなるものを化学発泡剤で発泡させた、多層構造のポリプロピレン発泡中空成形品。

(X) 融点120～150℃、メルトフローレート(以下MFRと略記する) [230℃; 21.18N] が0.3～2.0のポリプロピレンランダム共重合体組成物  
(Y) 下記(a) 0.01～5重量部および下記(b) 100重量部からなる、MFRが0.1～10g/10minのポリプロピレン重合体組成物

(a) 135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$  が15～100dl/gであるオレフィン重合体

(b) 135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$  が0.2～10dl/gであるポリプロピレン

【請求項2】 請求項1において、(a)のオレフィン重合体が下記(a')であることを特徴とする、ポリプロピレン発泡中空成形品。(a') 135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$  が15～100dl/gであるエチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体。

【請求項3】 請求項1もしくは請求項2において、オレフィン重合体もしくはエチレン-オレフィン共重合体に係るオレフィンがプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンから選ばれた一以上のものであるポリプロピレン発泡中空成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリプロピレン発泡中空成形品に関する。さらに詳しくは、成形品の表面光沢が高く外観の優れた、ポリプロピレン発泡中空成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 断熱性、吸音性等の効果を得るために、中空成形品に発泡層を設けることが行われている。ポリプロピレンは、剛性、衝撃性、耐熱剛性、加工性、耐薬品性、電気的特性等の数多くの優れた特性を有している上、成型品に光沢があり外観が美麗であることから中空成形による製品として数多く使用されている。しかし、従来のポリプロピレンは、発泡状態のバリソンを型内で加圧空気によりブローすると、熔融張力が小さいため発泡状態の気泡が押しつぶされてしまい、十分な発泡状態の中空成形品を得ることは困難である。ポリプロピレンの熔融張力を高める方法として、熔融状態において、結晶性ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法(特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等)、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させ

て、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法(特開平2-298536号公報)などが開示されている。上記に提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、ポリプロピレンの熔融張力のある程度の向上は認められるものの、架橋助剤による臭気の残留、環境問題等の課題を解決するためのリサイクル使用性に欠けるといった問題が見られる。発泡中空成形品に関する技術としては、発泡バリソンを金型で特別な条件でブローする方法(特開昭60-11330)、発泡剤を含むバリソンを未発泡の状態でブロー成形した後、成形品を加熱し発泡させる方法(特開平2-20322)などが開示されている。上記の方法は、特別な金型や工程が複雑に成るなどの問題が見られる。また、発泡中空成形品の表面は、発泡セルにより表面が平滑でなく、表面光沢が低く、美観の面で外観の改善が必要である。このように、従来技術においては、通常のプロロー成形方法で発泡状態が良好で、外観に優れたポリプロピレン発泡中空成形品を生産することは、困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、成形品の表面光沢が高く外観の優れた、ポリプロピレン発泡中空成形品に関する。

【課題を解決する手段】 本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、表層に特定のポリプロピレンランダム共重合体組成物、内層にオレフィン重合用触媒に少量の特定の高い固有粘度を有するオレフィン重合体を担持させて予備活性化した触媒を使用してプロピレンを重合させた、熔融張力が大きなポリプロピレン重合体組成物を用いることにより、表面光沢が高く、発泡性に優れた中空成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0004】 本発明は、下記(1)、(2)および(3)の構成を有する。

(1) 表皮層が下記組成物(X)、内層が下記組成物(Y)を化学発泡剤で発泡させた、多層構造のポリプロピレン発泡中空成形品。

(X) 融点120～150℃、メルトフローレート(以下MFRと略記する) [230℃; 21.18N] が0.3～2.0のポリプロピレンランダム共重合体組成物  
(Y) 下記(a) 0.01～5重量部および下記(b) 100重量部からなる、MFRが0.1～10g/10minのポリプロピレン重合体組成物

(a) 135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$  が15～100dl/gであるオレフィン重合体

(b) 135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$  が0.2～10dl/gであるポリプロピレン

(2) 前記(1)において、(a)のオレフィン重合体が下記(a')であることを特徴とする、ポリプロピレン発泡中空成形品。(a') 135℃のテトラリン中で

測定した固有粘度 $[\eta_e]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ であるエチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体。

(3) 前記(1)もしくは(2)において、オレフィン重合体もしくはエチレン-オレフィン共重合体に係るオレフィンがプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンから選ばれた一以上のものであるポリプロピレン発泡中空成形品。

【0005】

【発明の好適な態様】本発明で表皮層に用いるポリプロピレンランダム共重合体組成物(X)に付いて説明する。本発明の表皮層に用いるポリプロピレンランダム共重合体組成物(X)は、融点が $120 \sim 150^\circ\text{C}$ の、プロピレンとエチレンまたは炭素数が4以上の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体よりなる組成物であり、チーグラ-ナッタ系触媒等を用いた公知の方法により得ることができる。融点が $120^\circ\text{C}$ より大幅に低いと、得られた成形品の耐熱性が低下し、またブロー成形時に金型からの離型性が低下し好ましくない。融点が $150^\circ\text{C}$ より高いと、光沢の向上効果が少なく好ましくない。本発明で用いるポリプロピレンランダム共重合体組成物

(X)のMFRは、 $0.3 \sim 20$ 、好ましくは $0.5 \sim 15$ 、より好ましくは $1 \sim 10$ の範囲である。MFRが $0.3$ より大幅に低いものでは、光沢の向上が小さい。MFRが $20$ を大きく超えると、成形時に金型からの離型性が悪くなり好ましくない。表皮層に使用するポリプロピレンランダム共重合体組成物(X)には、ソルビール系等の造核剤を添加すると、光沢および目視での外観がより優れた成形品が得られる。表皮層に使用するポリプロピレンランダム共重合体組成物(X)には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレン、EPR等のエラストマー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0006】本発明で用いるポリプロピレン重合体組成物(Y)に付いて説明する。本発明で用いるポリプロピレン重合体組成物(Y)を構成する(a)成分のオレフィン重合体は、 $135^\circ\text{C}$ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_e]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ のオレフィン重合体であり、この固有粘度範囲内のポリエチレンを包含し、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体を包含する。好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を70重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体、特に好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を90重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体が適しており、これらの重合体は1種のみならず2種以上混合してもよい。(a)成分のオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta_e]$ が $15 \text{ dl/g}$ を大きく下回ると、得られるポリプロピレン重合体組成

物(Y)の溶融張力の向上効果が不十分となり、発泡特性が劣る。また固有粘度 $[\eta_e]$ の上限については特に限定されないが、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ との差があまりにも大きいと、組成物とした際に(b)成分のポリプロピレン中への(a)成分のオレフィン重合体の分散が悪くなる傾向が出るため、結果として溶融張力が上昇しなくなる。さらに製造上の効率からも上限は $100 \text{ dl/g}$ を大きく上回らない程度とするのがよい。したがって、(a)成分のオレフィン重合体の固有粘度 $[\eta_e]$ は $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $17 \sim 50 \text{ dl/g}$ の範囲である。また(a)成分のオレフィン重合体は、 $135^\circ\text{C}$ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_e]$ が $15 \text{ dl/g}$ にまで高分子量化させる必要があるため、高分子量化の効率面からエチレン重合単位を50重量%以上含むことが好ましい。

(a)成分のオレフィン重合体を構成するエチレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数3~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。(a)成分のオレフィン重合体の密度については、特に制限はないが、具体的には、 $0.880 \sim 0.980 \text{ g/cm}^3$ 程度のものが好適である。

【0007】本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)を構成する(b)成分は、プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンブロック共重合体、プロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体である。これらの重合体は1種のみならず2種以上の混合物であってもよい。プロピレン重合単位が50重量%を大きく下回るプロピレン-オレフィン共重合体は、得られる組成物を用いた中空成型品の耐熱剛性が低下するため好ましくない。(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ は、 $0.2 \sim 10 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 8 \text{ dl/g}$ のものが用いられる。(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ が $0.2 \text{ dl/g}$ 未満の場合、得られる中空成型品の機械的特性が悪化し、また $10 \text{ dl/g}$ を超えると得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)の成形性が悪化する。(b)成分のポリプロピレンを構成するプロピレンと共重合されるプロピレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数2~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。(b)成分のポリプロピレンの立体規則性については、特に制限はなく結晶

10

20

30

40

50

性のポリプロピレンであれば、本発明の目的を達成するようなポリプロピレンであってもよい。具体的には $^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴スペクトル）で測定したアイソタクチックペンタッド分率（mmmm）が0.80～0.99、好ましくは0.85～0.99、特に好ましくは0.90～0.99の結晶性を有するポリプロピレンが使用される。アイソタクチックペンタッド分率（mmmm）とはエイ・ザンベリ（A.Zambelli）等によって提案（Macromolecules 6,925(1973)）された $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定される、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ（A.Zambelli）等によって提案（Macromolecules 8,687(1975)）された帰属に従って決定される。具体的にはポリマー濃度20重量%のo-ジクロロベンゼン/重化臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用い、67.20MHz、130℃にて測定することによって求められる。測定装置としては、たとえばJEOL-GX270 NMR測定装置（日本電子株式会社制）が用いられる。

【0008】本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）は、前記した（a）成分のオレフィン重合体0.01～5重量部、好ましくは0.02～2重量部、特に好ましくは0.05～1重量部、および（b）成分のポリプロピレン100重量部からなる。（a）成分のオレフィン重合体が0.01重量部未満であると、得られるポリプロピレン重合体組成物（Y）の溶融張力の向上効果が少なく発泡性が劣り、また5重量部を超えると効果が飽和する他、得られるポリプロピレン重合体組成物（Y）の均質性が損なわれる場合があるので好ましくない。本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）のMFR〔230℃;21.18N〕は、0.1～10g/10min、好ましくは0.1～8g/10min、より好ましくは0.2～5g/10minである。MFR〔230℃;21.18N〕が10g/10minを大きく超えると、フローダウンが大きくなり成型不良が発生する。MFR〔230℃;21.18N〕が0.1g/10minを大きく下回るものは、中空成形機の負荷電流、樹脂圧力が高くなり好ましくない。また、本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）の溶融張力は、3～30cNであることが好ましく、溶融張力があまりにも大きいと組成物の成形性が悪化するため30cN以下が好ましく、一方あまりにも小さいとフローダウンが著しくなり、中空成形機のバリソンコントローラーを用いても成型品の偏肉または溶融バリソンの切断によって成形が極めて困難になるため、3cN以上が好ましい。また、本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）の溶融張力は、230℃における溶融張力（MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度（ $\eta_r$ ）とが

$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 1.05$ で表される関係にあることが好ましい。上限については特に限定されないが、あまりにも溶融張力が高いと組成物の成形性が悪化することから、好ましくは

$$4.24 \times \log[\eta_r] + 0.50 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 1.05$$

より好ましくは

$$4.24 \times \log[\eta_r] + 0.24 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 1.05$$

10 最も好ましくは

$$4.24 \times \log[\eta_r] + 0.24 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta_r] - 0.93$$

の関係を満足する。ここで、230℃における溶融張力は、（株）東洋精機製作所製メルトテンションテスター2型を用いて、装置内にて組成物を230℃に加熱し、溶融した組成物を直径2.095mmのノズルから20mm/minの速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/minの速度で引き取る際の糸状の組成物の張力を測定した値（単位：cN）である。

【0009】本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）の製造方法は、組成物の溶融張力が前記範囲を満たしていれば製造方法に制限されないが、以下に詳述する1種または2種以上のオレフィンにより予備活性化された触媒の存在下に、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを重合させる方法を採用することにより容易に製造することができる。

【0010】本明細書中において「予備活性化」との用語は、ポリオレフィン製造用触媒の高分子量活性を、プロピレン又はプロピレンと他のオレフィンとの本重合を実施するに先立って、予め活性化することを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下に1種または2種以上のオレフィンを予備活性化重合して触媒に担持させることにより行う。本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）を製造する際に使用する予備活性化触媒は、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、該遷移金属原子1モルに対し0.01～1.00モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物〔AL1〕、および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体〔Ed1〕、の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持した遷移金属化合物成分1g当たり0.01～100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度（ $\eta$ ）が15dl/gより小さい本重合目的のポリプロピレン（B）、および遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01～5.000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度（ $\eta$ ）が15～100dl/gであるオレフィン重合体（A）、からなる。前記予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒

成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、中でも工業生産上、チタン含有固体触媒が好適に使用される。チタン含有固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分（特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等）、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分（特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等）などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

【0011】有機金属化合物【AL1】として、周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。特に、一般式が $AlR_1pR_2qX_{3-(p+q)}$ （式中、 $R_1$ および $R_2$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、 $X$ はハロゲン原子を表わし、 $p$ および $q$ は、 $0 < p+q \leq 3$ の正数を表わす）で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -プロピルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリ $i$ -ブチルアルミニウム、トリ $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ $i$ -ヘキシルアルミニウム、トリ $n$ -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムクロライド、ジ $i$ -ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブromaid、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウム挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

【0012】電子供与体【Ed1】は、ポリオレフィンの生成速度および／または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。電子供与体【Ed1】として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類、シラノール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有機化合物および分子中に $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ $n$ -プロピルエーテル、ジ $n$ -ブチルエーテル、ジ $i$ -アミルエーテル、ジ $n$ -ペンチルエーテル、ジ $n$ -ヘキシルエーテル、ジ $i$ -ヘキシルエーテル、ジ $n$ -オクチルエーテル、ジ $i$ -オクチルエーテル、ジ $n$ -ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が、またフェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $i$ -プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪酸多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ $n$ -プロピル、フタル酸モノ $n$ -ブチル、フタル酸ジ $n$ -ブチル、フタル酸ジ $i$ -ブチル、フタル酸ジ $n$ -ヘブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ $n$ -オクチル、 $i$ -フタル酸ジエチル、 $i$ -フタル酸ジブチル、 $i$ -フタル酸ジ2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジブチル、ナフトレンジカル

ボン酸ジ-*i*-ブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

【0013】アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物が、ケトン類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

【0014】窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンズニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、 $\beta$ -(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、 $\alpha$ -ピコリン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,2,5,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,6-テトラメチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-N''-ペンタメチル-N'- $\beta$ -ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、N,N,N',N'-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

【0015】燐含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-*n*-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

【0016】硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、*n*-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラノール類、トリメチルジメトキシシラン、ジメ、ルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ-*i*-ブチルジメトキシシラ

ン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等が挙げられる。これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0017】予備活性化触媒において、オレフィン重合体(A)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲の1種または2種以上のオレフィン重合体(好ましい例として、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であるエチレンと炭素数3~12のオレフィンとの共重合体)であり、最終的には本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)の(a)成分のオレフィン重合体を構成する。したがって、本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)の成分(a)の固有粘度 $[\eta_1]$ と該オレフィン重合体(A)の固有粘度 $[\eta_2]$ とは、 $[\eta_1] = [\eta_2]$ の関係にある。

【0018】オレフィン重合体(A)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~5.000g、好ましくは0.05~2.000g、さらに好ましくは0.1~1.000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量が0.01g未満では、本

(共)重合で最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)の溶融張力の向上効果が不十分であり、また5.000gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

【0019】一方、ポリプロピレン(B)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本重合目的の(b)成分のポリプロピレンと同一組成のポリプロピレンであり、最終的には本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)のポリプロピレン組成物(b)成分のポリプロピレンの一部として組み入れられる。ポリプロピレン(B)は、オレフィン重合体(A)の最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)中への分散性を付与する成分であり、その意味からもその固有粘度は、オレフィン重合体(A)の固有粘度より小さく、最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)の固有粘度より大きいことが好まし



い。一方、ポリプロピレン(B)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~100g、換言すれば最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物基準で0.001~1重量%の範囲が好適である。ポリプロピレン(B)の担持量が小さいと目的とするポリプロピレン重合体組成物(Y)へのオレフィン重合体(A)の分散性が不十分となり、また大きすぎるとオレフィン重合体(A)のポリプロピレン重合体組成物(Y)への効果が飽和してしまうばかりでなく、予備活性化触媒の製造効率の低下を招く。

【0020】本改良構成において、予備活性化触媒は、前記少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物[AL1]および所望により使用される電子供与体[Ed1]の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを予備重合させてポリプロピレンを生成させ、次いで1種または2種以上のオレフィンを予備活性化重合させてオレフィン重合体(A)を生成させて、遷移金属化合物触媒成分に

ポリプロピレン(B)およびオレフィン重合体(A)を担持させる予備活性化処理により製造する。

【0021】この予備活性化処理において、チタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属1モルに対し0.01~1,000モル、好ましくは0.05~500モルの有機金属化合物[AL1]、および触媒成分中の遷移金属1モルに対し0~500モル、好ましくは0~100モルの電子供与体[Ed1]を組み合わせる。

【0022】このポリオレフィン製造用触媒を、1種または2種以上のオレフィンの重合容積1リットル当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して0.001~5,000ミリモル、好ましくは0.01~1,000ミリモル存在させ、溶媒の不存在下または遷移金属化合物触媒成分1gに対し100リットルまでの溶媒中において、本重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物0.01~500gを供給して予備重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~100gのポリプロピレン(B)を生成させる。次いで1種または2種以上のオレフィン0.01g~10,000gを供給して予備活性化重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~5,000gのオレフィン重合体(A)を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレン(B)およびオレフィン重合体(A)が被覆担持される。

【0023】本明細書中において、「重合容積」の用語は、液層重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。遷移金属化合物触媒成分の使用量は、プロピレンの効率的、かつ制御された重合反応速度を維持する上で、

前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物[AL1]の使用量が、少なすぎると(共)重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物中に有機金属化合物[AL1]の残さが多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体[Ed1]の使用量が大きすぎると、重合反応速度が低下する。溶媒使用量が多すぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な重合反応速度の制御及び維持が困難となる。

【0024】予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行うことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うことも可能である。予備活性化処理は、水素の存在下においても実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの高分子量のオレフィン重合体(A)を生成させるためには、水素は用いないほうが好適である。予備活性化処理においては、本重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の予備重合条件は、ポリプロピレン(B)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~100g生成する条件であればよく、通常、-40℃~100℃の温度下、0.1MPa~5MPaの圧力下で、1分~24時間実施する。また1種または2種以上のオレフィンとの混合物の予備活性化重合条件は、オレフィン重合体(A)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gの量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、-40℃~40℃、好ましくは-40℃~30℃、さらに好ましくは-40℃~20℃程度の比較的低温度下、0.1MPa~5MPa、好ましくは0.2MPa~5MPa、特に好ましくは0.3MPa~5MPaの圧力下で、1分~24時間、好ましくは5分~18時間、特に好ましくは10分~12時間である。

【0025】また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本重合活性の低下を抑制することを目的として、本重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物による付加重合を、遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~100gのポリプロピレン(C)の反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物[AL1]、電子供与体[Ed1]、溶媒、およびプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の使用量は、1種または2種以上のオレフィンによる予備活性化重合と同様な範囲で行うこと

ができるが、遷移金属原子1モル当たり0.005~10モル、好ましくは0.01~5モルの電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については-40~100℃の温度下、0.1~5MPaの圧力下で、1分から24時間実施する。

【0026】付加重合に使用される有機金属化合物[AL1]、電子供与体[Ed1]、溶媒の種類については、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様なものを使用でき、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物については本重合目的と同様の組成のものを使用する。付加重合で生成するポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は、オレフィン重合体(A)の固有粘度 $[\eta]$ より小さな範囲であり、最終的には本重合後の(b)成分のポリプロピレンの一部として組み入れられる。

【0027】予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物[AL2]及び電子供与体[Ed2]をさらに含有させたオレフィン本重合触媒として、目的のポリプロピレン重合体組成物(Y)を得るための炭素数2~12のオレフィンの本重合に用いることができる。前記オレフィン本重合用触媒は、前記予備活性化触媒、予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物[AL2]を活性化触媒中の有機金属化合物[AL1]との合計[AL1+AL2]で0.05~3.000モル、好ましくは0.1~1.000モルおよび活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し電子供与体[Ed2]を予備活性化触媒中の電子供与体[Ed1]との合計[Ed1+Ed2]で0~5.000モル、好ましくは0~3.000モルからなる。有機金属化合物の含有量[AL1+AL2]が小さすぎると、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの本重合における重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率であるばかりではなく、最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)中に残留する有機金属化合物残さが多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量[Ed1+Ed2]が過大になると重合反応速度が著しく低下する。

【0028】オレフィン本重合用触媒に必要な応じて追加使用される有機金属化合物[AL2]および電子供与体[Ed2]の種類については既述の有機金属化合物[AL1]および電子供与体[Ed1]と同様なものを使用することができる。また、1種の単独使用でもよく2種以上を混合使用してもよい。また予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。オレフィン本重合用触媒は、前記予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物[AL1]、および電子供与体[Ed1]等を濾別またはデカンテーションして除去して得られた粉粒体またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、追加の有機金属化合物

[AL2]および所望により電子供与体[Ed2]とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体または粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物[AL2]及び電子供与体[Ed2]とを組み合わせてもよい。

【0029】本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)の製造方法において、前記予備活性化触媒またはオレフィン本重合用触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001~1.000ミリモル、好ましくは0.005~500ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、プロピレンまたはプロピレンと組成オレフィンとの混合物の効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物

(Y)の製造において、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の本重合は、その重合プロセスとして公知のオレフィン重合プロセスが使用可能である。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの重合を気相中で実施する気相重合法、さらに重合して生成するポリオレフィンが液状である液相重合、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

【0030】上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重合温度は20~120℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは40~100℃の範囲、重合圧力は0.1~5MPa、好ましくは0.3~5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時間は5分間~24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用することにより、(b)成分のポリプロピレンを高効率かつ制御された反応速度で生成させることができる。本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物(Y)の製造方法の、より好ましい態様においては、本重合において生成する(b)成分のポリプロピレンおよび最終的に得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)のMFR[230℃;2.1.18N]が0.1~10g/10min、好ましくは0.1~8g/10min、より好ましくは0.2~5g/10minの範囲となり、かつ得られるポリプロピレン重合体組成物(Y)中に、使用した予備活性化触媒に由来するオレフィン重合体(a)が0.01~5重量%の範囲となるように重合条件を選定する。また、公知

のオレフィンの重合方法と同様に、重合時に水素を用いることにより得られる重合体のMFRを調整することができる。

【0031】本重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残さ除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経て、目的とする高溶融張力を有するポリプロピレン重合体組成物（Y）が最終的に得られる。

【0032】本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）の製造方法においては、高分子量のオレフィン重合体（A）を予備活性化工程によって生成させ、最終的に得られるポリプロピレン組成物中（Y）に均一分散させる方法を採用しているため、予備活性化触媒の必要量をまとめて調整することが可能な一方、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの本重合では既存のプロセスを用いて通常のオレフィン重合を実施すればよいので、通常のポリオレフィン製造と比較して同等の生産量を維持することができる。この予備活性化触媒を使用する製造方法を採用することにより、前記した230℃における溶融張力（MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度〔 $\eta$ 〕との関係、MFR〔230℃;21.18N〕を満足するポリプロピレン重合体組成物が容易に得られる。

【0033】なお、本発明で使用するポリプロピレン重合体組成物（Y）に対しては、上述した成分に加えて安定剤として酸化防止剤、中和剤、耐候剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、その他添加剤として着色剤、結晶核剤、無機粉末、エチレン酢酸ビニール共重合体、エチレン-プロピレン結晶性ランダムコポリマー、高密度ポリエチレン等を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。本発明で使用する化学発泡剤としては、各種プロピレン系またはエチレン系樹脂の発泡に適しているものとして知られている、いずれの化学発泡剤も使用できる。このような発泡剤の典型的なものは、例えばアゾジカルボンアミド、ジニトロペンタメチレンテトラミン、P、P'-オキシビスベンゼンスルホンヒドrazilジド、P、P'-オキシビスベンゼンスルホンセミカルバジド、N、N'-ジメチル-N、N'-ジニトロソテレフタルアミド、重曹などの発泡剤があげられる。上記発泡剤は、一種のものを単独で用いる他に、複数種のを混合して用いることも可能である。発泡剤の使用量は、ポリプロピレン重合体組成物（Y）に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。発泡剤が0.05重量部未満では、発泡倍率が低すぎて明確な発泡体を得られず、5重量部より多い場合は、発泡剤の分散が悪化し好ましくない。

【0034】本発明の発泡中空成型品は、表層がポリプロピレンランダム共重合体組成物（X）、内層がポリプロピレン系組成物（Y）を化学発泡剤で発泡した、多層構造の成型品である。発泡品の特徴である軽量化の観点から、表層はできるだけ薄いほうが好ましい。表層の厚

みは、成型品の肉厚により一概に決められないが、最低50μから成型品全体の肉厚の15%程度が目安と考えられる。50μより薄い層は、均一な表層を押出すことが機械的に困難である、また肉厚変動により光沢むらが発生する恐れがある。

【0035】本発明の発泡中空成型品を得る方法としては、ダイレクトブロー成形方法等があげられる。ダイレクトブロー成形方法の例としては、2層のバリソンを押出することができる多層ブロー成形機を使用し、表層用の押出し機に本発明で使用するポリプロピレンランダム共重合体組成物（X）を、内層用の押出し機に本発明で使用するポリプロピレン系組成物（X）と化学発泡剤を混合した組成物をダイレクトに供給する。それぞれの押出し機の押出し量を調整することにより肉厚を調整し、180～230℃の押出し温度で2層バリソンを溶融押し出し、必要に応じてブリブローを行い、60℃以下に保ったブロー成形用金型にバリソンを保持させてその内部へエアノズルから加圧空気（0.5～1MPa）を吹き込んで、バリソンを膨らませる方法が例示できる。

【0036】

【実施例】以下に実施例、比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例により制約されるものではない。なお、以下の実施、比較例で用いた特性の評価方法は下記の方法で行った。

（1）固有粘度〔 $\eta$ 〕：135℃のテトラリン中における極限粘度を、オストヴァルト粘度計（三井東圧化学（株）製）により測定した値（単位：dl/g）。

（2）溶融張力（MS）：（株）東洋精機製作所製メルトテンションテスター2型を用いて、装置内にて組成物を230℃に加熱し、溶融した組成物を直径2.095mmのノズルから20mm/minの速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/minの速度で引き取る際の糸状の組成物の張力を測定した値（単位：cN）。

（3）MFR：JIS K7210の試験条件14（230℃;21.18N）に基づいて測定した値（単位g/10min）。

（4）密度：成型された角瓶から、5cm×15cmの試験片を切り出し、厚みおよび重量を測定し計算した（単位g/cc）。

（5）発泡状態：目視により、成型された角瓶の断面の発泡セルの状態を観察した。

（6）光沢：成型された角瓶から切り出した試験片の光沢を、JISK7105（1981）の試験条件（60°鏡面光沢）に基づいて測定した値（単位%）。

実施例および比較例で使用した、内層に用いた組成物（Y）は、以下の方法で製造した。尚、組成物（Y）の組成を表1に示した。

【0037】

【表1】

内層に使用した組成物の組成

	PP-1	PP-3	PP-2	PP-4
予備重合 ポリプロピレン (B) 固有粘度 $[\eta_s]$ [dl/g] 生成量*1 [g/g] 組成比*2 [重量%]	2.8 2.0 0.02	2.7 1.2 0.01		2.7 1.2 0.01
予備活性化 ポリエチレン (A) 固有粘度 $[\eta_A]$ [dl/g] 生成量*1 [g/g] 組成比*2 [重量%]	34.0 22.0 0.25	30.2 32.0 0.21		
付加重合 ポリプロピレン (C) 固有粘度 $[\eta_c]$ [dl/g] 生成量*1 [g/g] 組成比*2 [重量%]	2.8 2.0 0.02	2.8 2.2 0.01		2.8 2.2 0.01
重合工程 (I) エチレン [重量%] 固有粘度 $[\eta_{PP}]$ [dl/g] 組成比 [重量%]		0 2.32 85.7		0 2.29 86.1
重合工程 (II) エチレン [重量%] 固有粘度 $[\eta_{AC}]$ [dl/g] 組成比 [重量%]		57 4.84 14.1		56 5.29 13.9
プロピレン (共) 重合体 固有粘度 $[\eta_p]$ [dl/g]	1.97	2.63		2.71
ポリプロピレン (共) 重合体組成 エチレン [重量%] 固有粘度 $[\eta_T]$ [dl/g] 溶解度力 [cN] MFR [g/10min]	1.97 4.9 3.5	8.2 2.69 6.0 0.52	1.87 0.8 4.5	7.8 2.71 3.3 0.48

注1: 遷移金属化合物触媒成分1g当たりの生成量

注2: プロピレン (共) 重合体組成物中にしめる組成比 [重量%]

## 【0038】PP-1の製造

## (1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン0.3リットル、無水塩化マグネシウム48g、オルトチタン酸-n-ブチル170gおよび2-エチル-1-ヘキサノール195gを混合し、攪拌しながら130℃に1時間加熱して溶解させ均一な溶液とした。この均一溶液を70℃に加温し、攪拌しながらフタル酸ジ-*i*-ブチル18gを加え1時間経過後四塩化ケイ素520gを2.5時間かけて添加し固体を析出させ、さらに70℃に1時間保持した。固体を溶液から分離し、ヘキサンで洗浄して固体生成物を得た。固体生成物の全量を1,2-ジクロロエタン1.5リットルに溶解した四塩化チタン1.5リットルと混合し、次いで、フタル酸ジ-*i*-ブチル36g加え、攪拌しながら100℃に2時間反応させた後、同温度においてデカンテーションにより液相部を除き、再び、1,2-ジクロロエタン1.5リットルおよび四塩化チタン1.5リットルを加え、100℃

に2時間攪拌し、ヘキサンで洗浄し乾燥してチタン2.8重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分（遷移金属化合物触媒成分）を得た。

## 【0039】(2) 予備活性化触媒の調製

内容積5リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、n-ヘキサン2.8リットル、トリエチルアルミニウム（有機金属化合物（AL1））4ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分9.0g（チタン原子換算で5.26ミリモル）を加えた後、プロピレン20g供給し、-2℃で10分間、予備重合を行った。別途、同一条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析したところ、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、プロピレン2gがポリプロピレン (B) となり、ポリプロピレン (B) の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度  $[\eta_s]$  が2.8dl/gであった。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保ちつつ、圧反応器

内の圧力が0.59MPaを維持するようにエチレンを反応器に連続的に2時間供給し、予備活性化重合を行った。別途、同一条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが2.4g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{12}]$ が31.4dl/gであった。エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン(A)量( $W_2$ )は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1gあたりのポリマー生成量

$$W_2 = W_{12} - W_1$$

また、エチレンによる予備活性化で生成したポリエチレン(A)の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン(B)の固有粘度 $[\eta_B]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_{12}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_{12}] \times W_{12} - [\eta_B] \times W_1) / (W_{12} - W_1) = [\eta_E]$$

上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり2.2g、固有粘度 $[\eta_E]$ は34.0dl/gであった。反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内にジ-*i*-プロピルジメチルシラン(電子供与体(E1))1.6ミリモルを加えた後、プロピレン2.0gを供給し、1℃で10分間保持し、予備活性化処理後の付加重合を行った。別途、同一の条件で行った付加重合で生成したポリマーの分析結果は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが2.6g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{12}]$ が29.2dl/gであり、上記と同様にして算出した付加重合により生成したポリプロピレン(C)の生成量( $W_3$ )は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、2g、固有粘度 $[\eta_C]$ が2.8dl/gであった。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

【0040】(3)ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

内容積500リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、20℃において*n*-ヘキサン240リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))780ミリモル、ジ-*i*-プロピルジメチルシラン(電子供与体(E2))78ミリモル、および前記で得た予備活性化触媒スラリーの1/2量を重合器内に投入した。引き続いて、水素を55リットルを重合器内に導入し、70℃に昇温した後、重合温度70℃

の条件下、重合器内の気相部圧力が0.79MPaに保持しながらプロピレンを連続的に2時間、重合器内に供給しプロピレンの本重合を実施した。重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施した。引き続き、未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_r]$ が1.97dl/gである、ポリマー40.1kgを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率は0.25重量%のポリプロピレン組成物であり、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_r]$ は1.97dl/gであった。得られたポリプロピレン組成物(Y)の溶融張力(MS)は4.9cNであった。この組成物をPP-1と称す。

PP-2の製造

PP-1の製造において、(2)の予備活性化処理を省略して、(1)で得られたチタン含有個体触媒の存在下に(3)と同一の条件でプロピレンの重合を行いポリプロピレン組成物(Y)を製造した。この組成物をPP-2と称す。PP-3の製造

【0041】(1)遷移金属化合物触媒成分の調製  
攪拌機付きステンレス製反応器において、デカン37.5リットル、無水塩化マグネシウム7.14kg、および2-エチル-1-ヘキサノール35.1リットルを混合し、攪拌しながら140℃に4時間加熱して溶解させ均一な溶液とした。この均一溶液に無水フタル酸1.67kgを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。得られた均一溶液を室温(23℃)に冷却した後、この均一溶液を-20℃に保持した四塩化チタン200リットル中に3時間かけて全量滴下した。滴下後、4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジ-*i*-ブチル5.03リットルを添加し、2時間110℃にて攪拌保持して反応を行った。2時間の反応終了後、熱濾過して個体部を採取し、個体部を275リットルの四塩化チタンにより再懸濁させた後、再び110℃で2時間反応を維持した。反応終了後、再び熱濾過により個体部を採取し、*n*-ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。続いて、熱濾過により溶媒を分離し、個体部を減圧乾燥し手チタン2.4重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

【0042】(2)予備活性化触媒の調製

内容積30リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、*n*-ヘキサン18リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL1))60ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分150g(チタン原子換算で75.16ミリモル)を加えた後、プロピレン210gを供給し、-1℃で20分間、予備重合を行った。別途、同一条件で行っ

た予備重合後に生成したポリマーを分析したところ、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、1.2gのポリプロピレン(B)が生成し、このポリプロピレン(B)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_s]$ が2.7dl/gであった。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保ちつつ、圧反器内の圧力が0.59MPaに維持するようにエチレンを反応器に連続的に3時間供給し、予備活性化重合を行った。別途、同一条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが33.2g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{r2}]$ が29.2dl/gであった。エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン(A)量( $W_2$ )は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1gあたりのポリマー生成量( $W_{r2}$ )と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1gあたりのポリプロピレン(B)生成量( $W_1$ )との差として次式で求められる。

$$W_2 = W_{r2} - W_1$$

また、エチレンによる予備活性化で生成したポリエチレン(A)の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン(B)の固有粘度 $[\eta_B]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_{r2}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_{r2}] \times W_{r2} - [\eta_B] \times W_1) / (W_{r2} - W_1) = [\eta_E]$$

上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり32g、固有粘度 $[\eta_E]$ は30.2dl/gであった。反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内にジ-*i*-プロピルジメトキシシラン(電子供与体(E1))22.5ミリモルを加えた後、プロピレン385gを供給し、0℃で20分間保持し、予備活性化処理後の付加重合を行った。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本(共)重合用の予備活性化触媒スラリーとした。別途、同一条件で行った付加重合で生成したポリマーの分析結果は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが35.4g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{r3}]$ が27.6dl/gであり、上記と同様にして算出した付加重合により生成したポリプロピレン(C)の生成量( $W_3$ )は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、2.2g、固有粘度 $[\eta_C]$ が2.8dl/gであった。

【0043】(3)ポリプロピレン組成物(Y)の製造(プロピレンの本(共)重合)

窒素置換された、内容積110リットルの攪拌機を備えた連続式横型気相重合器(長さ/直径=3.7)に、ポリプロピレンパウダーを25kg導入し、さらに予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として0.61g/h、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))およびジ-*i*-プロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))の15重量%*n*-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が90および15となるように連続的に供給した。さらに、重合温度70℃の条件下、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が0.002となるように水素を、さらに重合器内の圧力が1.77MPaを保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレンの気相重合を150時間連続で行い、重合工程(I)を実施した。別途、同一条件で行った重合工程により得られたポリマーの分析結果は、MFRが1.1g/10分であった。ポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ は2.39dl/gであった。重合工程(I)でのポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ は2.32dl/gであった。上記で得られたポリマーを、60℃の重合器(II)に連続して供給し、重合器内のプロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比が0.003および0.2を保つ用に、かつ重合器内の圧力が1.57MPaを維持するように供給して、重合工程(II)を実施した。重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが60容積%となるように重合器からポリマーを9.4kg/hの速度で抜き出した。抜き出したポリマーを、水蒸気を5容積%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、固有粘度 $[\mu_r]$ が2.69dl/gであるポリマーを得た。ポリマー中の予備活性化処理により生成したポリエチレン(A)含有率は0.21重量%およびプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(b)の固有粘度 $[\mu_p]$ は2.63dl/gであった。得られたポリプロピレン組成物(Y)の溶融張力(MS)は6.0cNであった。重合工程(I)と重合工程(II)の重合量比は、予めエチレン/プロピレンの反応量比を変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとし、赤外線吸収スペクトルで検量線を作り、重合工程(II)のエチレン/プロピレン反応量比を求め、更に全ポリマー中のエチレン含有量から計算した。この組成物をPP-3と称す。

PP-4の製造

PP-3の製造において、エチレンによる予備活性化重合を実施しなかったことを除いては、実施例2と同一の条件でポリマーの製造を行った。この組成物をPP-4と称す。

【0044】実施例1

融点141℃、エチレン含有量3.2重量%、MFR

2.0のポリプロピレンランダム共重合体100重量部

に、テトラキス〔メチレン-3-(3'-5'-ジ-  
ーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネー  
ト〕メタン0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.  
1重量部を混合した組成物を、スクリュー径40mmφ  
の表層用押出し機に供給し、またPP-1100重量部  
に、テトラキス〔メチレン-3-(3'-5'-ジ-  
ーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネー  
ト〕メタン0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.\*

実施例および比較例

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
表 層 の 組 成 物	融点〔℃〕	141	141	141	141	141	164	141	-
	エチレン含有量 〔重量%〕	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	-	3.2	-
	MFR 〔g/10min〕	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.3	2.0	-
	造核剤 〔重量部〕	-	0.3	-	0.3	-	-	-	-
内層の組成物		PP-1	PP-1	PP-3	PP-3	PP-2	PP-1	PP-4	PP-3
密度〔g/cc〕		0.61	0.63	0.63	0.52	0.85	0.67	0.81	0.49
発泡状態		均一 微細	均一 微細	均一 微細	均一 微細	不均一 粗い	均一 微細	不均一 粗い	均一 微細
光沢〔%〕		75	82	74	84	74	28	75	15

\*造核剤：ジベンジリデンソルビトール

#### 【0046】実施例2

実施例1で、表層に使用したポリプロピレンランダム共  
重合体100重量部に、造核剤ジベンジリデンソルビト  
ールを0.3重量部を追加したことを除いては、実施例  
1と同様に行った。成形品の特性を表2に示した。

#### 【0047】実施例3

内層にPP-3を用いたことおよび210℃でバリソン  
を押出したことを除いては、実施例1と同様に行った。  
成形品の特性を表2に示した。

#### 【0048】実施例4

実施例3で、表層に使用したポリプロピレンランダム共  
重合体100重量部に、造核剤ジベンジリデンソルビト  
ールを0.3重量部を追加したことを除いては、実施例  
3と同様に行った。成形品の特性を表2に示した。

#### 【0049】比較例1

内層にPP-2を用いたことを除いては、実施例1と同  
様に行った。成形品の特性を表2に示した。

#### 【0050】比較例2

表層に融点164℃、MFR2.3のポリプロピレン単  
独重合体を用いたことを除いては、実施例1と同様に行  
った。成形品の特性を表2に示した。

#### 【0051】比較例3

\*1重量部、発泡剤アゾジカルボンアミド0.5重量部を  
混合し、スクリュー径50mmφの内層用押出し機に供  
給し、表層の厚みが100μになるように押出し量を調  
整し、押出し温度190℃で、外形が90mm×195  
mm×45mm、重さ約77gの角瓶を成形した。成形  
品の特性を表2に示した。

【0045】

【表2】

内層にPP-4を用いたことを除いては、実施例3と同  
様に行った。成形品の特性を表2に示した。

#### 【0052】比較例4

PP-3 100重量部に、テトラキス〔メチレン-3-  
-(3'-5'-ジ-ブチル-4'-ヒドロキシフ  
ェニル)プロピオネート〕メタン0.1重量部、ステア  
リン酸カルシウム0.1重量部、発泡剤アゾジカルボン  
アミド0.5重量部を混合し、スクリュー径50mmφ  
の内層用押出し機に供給し、押出し温度210℃で、外  
形が90mm×195mm×45mm、重さ約77gの  
単層構成の角瓶を成形した。成形品の特性を表2に示し  
た。表の実施例と比較例の比較から、本発明の発泡成形  
品は、表面の光沢が高く、従来のポリプロピレンを使用  
して成形した発泡成形品に比べ、密度が小さく、発泡状  
態も優れていることが分る。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン発泡中空成形品  
は、表面の光沢が高く美観に優れ、従来のポリプロピレ  
ンを使用したものに比べ、均一な発泡で比重が小さい成  
形品であり、断熱性、吸音性等が要求される用途に好適  
である。

(14)

特開平11-188823

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 9/06

C E S

C 0 8 J 9/06

C E S

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 9:00

22:00

C 0 8 L 23:12

23:14